

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04595758      \*\*Image available\*\*

ORGANIC EL ELEMENT

PUB. NO.:      **06-267658** [JP 6267658 A]

PUBLISHED:      September 22, 1994 (19940922)

INVENTOR(s):   KANAI HIROYUKI

                 SATO YOSHIHARU

APPLICANT(s): MITSUBISHI KASEI CORP [000596] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:      05-048075 [JP 9348075]

FILED:           March 09, 1993 (19930309)

INTL CLASS:     [5] H05B-033/22; C09K-011/06

JAPIO CLASS:   43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines) ; 30.9 (MISCELLANEOUS GOODS -- Other); 44.6 (COMMUNICATION -- Television); 44.9 (COMMUNICATION -- Other)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R007 (ULTRASONIC WAVES); R011 (LIQUID CRYSTALS); R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)

JOURNAL:        Section: E, Section No. 1646, Vol. 18, No. 672, Pg. 92,  
December 19, 1994 (19941219)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a stable luminous property for a long period, by providing an interface layer consisting of an aromatic amine compound, between the organic luminous layer and the cathode of an organic EL element made by laminating an anode, an organic luminous layer, and a cathode in order on a substrate.

CONSTITUTION: On a glass substrate 1, an anode 2a consisting of a conductive layer, an organic luminous layer 3, an interface layer 4, and a cathode 2b consisting of a conductive layer, are laminated in order, so as

to form an organic EL element. As the interface layer 4, an aromatic amine compound is used, and it is formed by a coating method or the vacuum diposition method. By providing the interface layer 4 consisting of an aromatic amine compound between the organic luminous layer 3 and the cathode 2b in such a way, the affinity with the organic luminous layer 3 and the adhesive property with the cathode 2b are improved, and a chemical stability is obtained so as to suppress the reaction between the organic luminous layer 3 and the cathode 2b when the cathode is formed, and after the forming. Consequently, an organic EL element having a stable luminous property for a long period can be obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-267658

(43) 公開日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

H05B 33/22

C09K 11/06

Z 9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全16頁)

(21) 出願番号 特願平5-48075

(22) 出願日 平成5年(1993)3月9日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

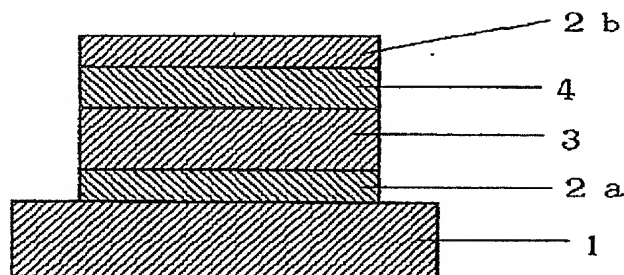
(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【目的】 長期にわたって安定に駆動させることができる有機EL素子を提供する。

【構成】 陽極、有機発光層、陰極を順次積層した有機EL素子であって、前記有機発光層と前記陰極の間に芳香族アミン化合物から成る界面層を設けたことを特徴とする有機EL素子。

【効果】 低い駆動電圧で実用上十分な輝度の発光を得ることができ、長期間安定した発光性能を示す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極、有機発光層、陰極を順次積層した有機 EL 素子であって、前記有機発光層と前記陰極の間に芳香族アミン化合物から成る界面層を設けたことを特徴とする有機 EL 素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は有機 EL 素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料の II-VI 族化合物半導体である ZnS、CaS、SrS 等に、発光中心である Mn や希土類元素 (Eu、Ce、Tb、Sm 等) をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した EL 素子は、

- 1) 交流駆動が必要 (50~1000 Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い (~200 V)、
  - 3) フルカラー化が困難 (特に青色が問題)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【 0 0 0 3 】 しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いた EL 素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る有機正孔輸送層と 8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層を設けた有機 EL 素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987 年) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた EL 素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。

【 0 0 0 4 】 また、有機発光層としては、ポリ (p-フェニレンビニレン) (Nature, 347 巻, 539 頁, 1990 年; Appl. Phys. Lett., 61 巻, 2793 頁, 1992 年)、ポリ [2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン] (Appl. Phys. Lett., 58 巻, 1982 頁, 1991 年; Thin Solid Films, 216 巻, 96 頁, 1992 年; Nature, 357 巻, 477 頁, 1992 年)、ポリ (3-アルキルチオフェン) (Jpn. J. Appl. Phys., 30 巻, L1938 頁, 1991 年; J. Appl. Phys., 72 巻, 564 頁, 1992 年) 等の高分子材料の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した素子 (応用物理, 61 巻, 1044 頁, 1992 年) も開発されている。

【 0 0 0 5 】 以上に示した様な有機 EL 素子において

は、通常、陽極としてはインジウム錫酸化物 (ITO) のような透明電極が用いられるが、陰極に関しては電子注入を効率よく行うために仕事関数の低い金属電極が用いられ、マグネシウム合金やカルシウム等が使われている。有機 EL 素子の最大の問題点は素子の寿命であり、寿命を制限する一つの要因が陰極材料に由来するダークスポット (素子の発光部で発光しない部分をさす) の発生である。このために、長期間保存する場合に、有機 EL 素子内のダークスポットの数・大きさが増加して、結果として素子の寿命が短いものとなっている。

## 【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】 これまでに開示されている有機 EL 素子では、EL 発光は陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子との再結合によりもたらされる。一般に、キャリアの注入は、電子の場合、陰極と有機発光層との界面における注入障壁を乗り越えて行われなければならない。この電子注入障壁を低くして注入効率を向上させるために、マグネシウム合金やカルシウム等の低仕事関数の金属電極が陰極として使用されている。しかしながら、これらの金属材料は有機発光層との密着性が悪いために有機発光層から剥離したり、陰極を有機発光層上に蒸着する際や蒸着後にも、陰極材料と有機発光層材料との間で反応がおき、長期間の保存中に素子の発光特性の劣化やダークスポットの発生をもたらす。

【 0 0 0 7 】 本発明者等は上記実状に鑑み、長期間にわたって安定な発光特性を維持でき、ダークスポットの発生を抑制することができる有機 EL 素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機発光層と陰極の間に芳香族アミン化合物から成る界面層を設けることが好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の要旨は、陽極、有機発光層、陰極を順次積層した有機 EL 素子であって、前記有機発光層と前記陰極の間に芳香族アミン化合物から成る界面層を設けたことを特徴とする有機 EL 素子に存する。以下、本発明の有機 EL 素子について添付図面に従い説明する。

【 0 0 0 9 】 図 1 は本発明の有機 EL 素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1 は基板、2 a、2 b は導電層、3 は有機発光層、4 は界面層を各々表わす。基板 1 は本発明の有機 EL 素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホンなどの透明な合成樹脂基板が好ましい。

【 0 0 1 0 】 基板 1 上には導電層 2 a が設けられるが、この導電層 2 a としては通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物やヨウ化銅、

10

20

30

40

50

カーボンブラック、あるいは、ポリ（３－メチルチオフェン）等の導電性高分子などにより構成される。導電層の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多いが、銀などの金属微粒子あるいはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電界重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年）。上記の導電層は異なる物質で積層することも可能である。導電層2aの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、50～10000Å、好ましくは100～5000Å程度である。

【0011】不透明でよい場合は導電層2aは基板1と同一でもよい。また、さらには上記の導電層を異なる物質で積層することも可能である。図1の例では、導電層2aは陽極（アノード）として正孔注入の役割を果たすものである。一方、導電層2bは陰極（カソード）として、界面層4を通して有機発光層3に電子を注入する役割を果たす。導電層2bとして用いられる材料は、前記導電層2a用の材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。導電層2bの膜厚は通常、導電層2aと同様である。また、図1には示してはいないが、導電層2bの上にさらに基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層2aと2bの少なくとも一方は透明性の良いことがEL素子としては必要である。このことから、導電層2aと2bの一方は、100～5000Åの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0012】導電層2aの上には有機発光層3が設けられるが、有機発光層3は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が効率よく輸送して再結合させ、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。通常、この有機発光層3は発光効率の向上のために、図2に示すように、正孔輸送層3aと電子輸送層3bに分割して機能分離型にすることが行われる（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）。

【0013】上記の機能分離型素子において、正孔輸送材料としては、導電層2aからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性にすぐれ、トラップとなる不純物が製造時や

使用時に発生しにくいことが要求される。

【0014】このような正孔輸送化合物としては、例えば、特開昭59-194393号公報及び米国特許第4,175,960号の第13～14欄に解説される、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン；1, 1'-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン；4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クワドロフェニルなどの芳香族アミン系化合物、特開平2-311591号公報に示されるヒドラゾン化合物、米国特許第4,950,950号公報に示されるシラザン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いるか、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。上記の化合物以外に、ポリビニルカルバゾールやポリシラン（Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年）等の高分子材料が挙げられる。

【0015】上記の有機正孔輸送材料は塗布法あるいは真空蒸着法により前記導電層2a上に積層することにより正孔輸送層3aを形成する。塗布の場合は、有機正孔輸送化合物を1種または2種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法などの方法により導電層2a上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0016】真空蒸着法の場合には、有機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Torrにまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板上に層を形成する。正孔輸送層3aの膜厚は、通常、100～3000Å、好ましくは300～1000Åである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、真空蒸着法がよく用いられる。

【0017】正孔輸送層3aの材料としては有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。無機材料に要求される条件は、有機正孔輸送化合物と同じである。正孔輸送層3に用いられる無機材料としては、p型水素化非晶質シリコン、p型水素化非晶質炭化シリコン、p型水素化微結晶性炭化シリコン、あるいは、p型硫化亜鉛、p型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送層はCVD法、プラズマCVD法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。

【0018】無機正孔輸送層の膜厚も有機正孔輸送層と同様に、通常、100～3000Å、好ましくは300～1000Åである。正孔輸送層3aの上には電子輸送層3bが設けられるが、電子輸送層3bは、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸

送層の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0019】有機電子輸送化合物としては、導電層2bからの電子注入効率がよく、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性にすぐれトラップとなる不純物が製造時或使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0020】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）、p-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平3-37292号公報）、ピロロピリジン誘導体（特開平3-37293号公報）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報）などが挙げられる。

【0021】これらの化合物を用いた有機電子輸送層は、電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割を同時に果しており、発光層を兼ねている。有機正孔輸送化合物が発光機能を有する場合は、有機電子輸送層は電子を輸送する役割だけを果たす。

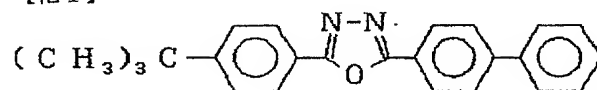
【0022】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）も行われている。本発明においても上記の有機電子輸送材料をホスト材料として各種の蛍光色素を $10^{-1} \sim 10$ モル%ドーピングすることにより、素子の発光特性をさらに向上させることができる。電子輸送層3bの膜厚は、通常、 $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $300 \sim 1000 \text{ \AA}$ である。

【0023】有機電子輸送層も有機正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。有機EL素子の発光効率をさらに向上させる方法として、電子輸送層3bの上にさらに他の電子輸送層3cを積層することが考えられる（図3参照）。この電子輸送層3cに用いられる化合物には、陰極からの電

子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、

【0024】

【化1】



【0025】などのオキサジアゾール誘導体（Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年）やそれらをPMMA等の樹脂に分散した系（Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年）、または、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層3cの膜厚は、通常、 $50 \sim 2000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ である。

【0026】また、機能分離を行わない単層型の有機発光層3としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)（Nature, 347巻, 539頁, 1990年; Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年）、ポリ[2-メトキシ, 5-(2'-エチルヘキソキシ)-1, 4-フェニレンビニレン]（Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年; Thin Solid Films, 216巻, 96頁, 1992年; Nature, 357巻, 477頁, 1992年）、ポリ(3-アルキルチオフェン)（Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年; J. Appl. Phys., 72巻, 564頁, 1992年）等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系（応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年）がある。

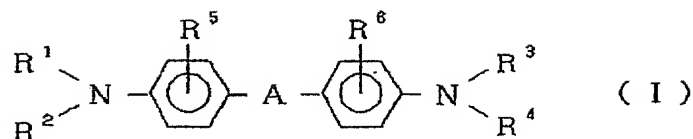
【0027】有機発光層の上に界面層4が設けられる。界面層の役割としては、有機発光層との親和性があると同時に陰極との密着性がよく、かつ、化学的に安定で陰極形成時及び／または形成後の有機発光層と陰極の反応を抑制する効果を有することが挙げられる。また、均一な薄膜形状を与えることも陰極との密着性の点で重要である。このような役割を果たす材料として、芳香族アミン化合物が好適であることを本発明者は見出した。

【0028】芳香族アミン化合物から成る界面層は、前述の有機正孔輸送材料と同様に、塗布法あるいは真空蒸着法により形成される。本発明においては、以上の様に、有機EL素子における有機発光層／陰極間の界面層材料として、芳香族アミン化合物を用いることにより、優れた素子の安定性が達成される。

【0029】芳香族アミン化合物として、好適なものとしては下記一般式(I)～(V)のものが挙げられる。

【0030】

【化2】

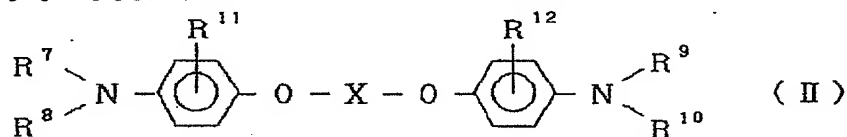


【0031】(式中、Aは置換基を有していてもよい2価の炭化水素残基または直接結合を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ置換もしくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換もしくは未置換のアリール基、またはアラルキル基を表し、これらは同一でも異なっているてもよく、 $R^5$  および  $R^6$  は

それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換もしくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基を表す。)

【0032】

【化3】

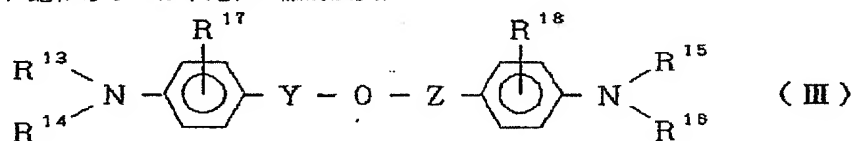


【0033】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ置換もしくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換もしくは未置換のアリール基、またはアラルキル基を表し、これらは同一でも異なっているてもよく、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、各々、水素原子、ハロゲン原子、もしくは、水酸基、または、各々置換基を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化

水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、もしくは、ジアリールアミノ基を表し、Xは置換基を有していてもよい2価の炭化水素残基を表す。)

【0034】

【化4】

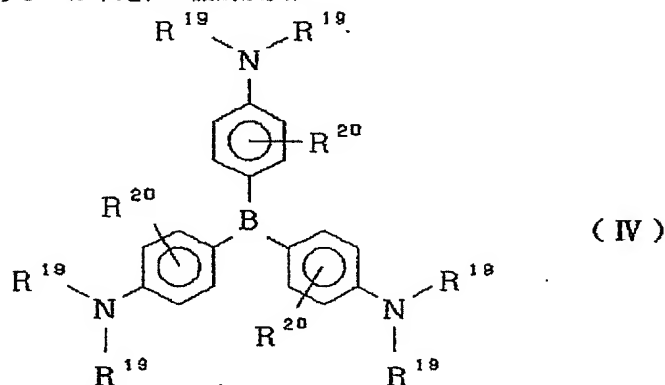


【0035】(式中、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  はそれぞれ置換もしくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換もしくは未置換のアリール基、またはアラルキル基を表し、これらは同一でも異なっているてもよく、 $R^{17}$  および  $R^{18}$  は、各々、水素原子、ハロゲン原子、もしくは、水酸基、または、各々置換基を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化

水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、もしくは、ジアリールアミノ基を表し、YおよびZは置換基を有していてもよい2価の炭化水素残基または直接結合を表し、これらは同一でも異なっているてもよい。)

【0036】

【化5】



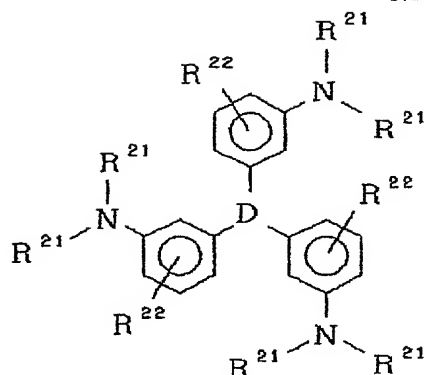
【0037】(式中、Bは置換基を有していてもよい3価の炭化水素残基または窒素原子を示し、 $R^{19}$  は置換もしくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換もしくは未置換のアリール基、またはア

ラルキル基を表し、これらは同一でも異なっているてもよく、 $R^{20}$  は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換もしくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ジ

アルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基を表す。)

【0038】

【化6】



(V)

【0039】(式中、Dは置換基を有していてもよい3価の炭化水素残基または窒素原子を示し、R<sup>21</sup>は置換もしくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換もしくは未置換のアリール基、またはアラルキル基を表し、これらは同一でも異なってもよく、R<sup>22</sup>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換もしくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基を表す。) 前記一般式(I)において、好ましくは、Aは-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-等の置換基を有していてもよいアルキレン基；シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基；-CH=CH-、-C(CH<sub>3</sub>)=CH-、-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-CH=CH-等の置換基を有していてもよいアルケニレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基、フェナンスレン基等のアリレン基または直接結合を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；アルキル基、アルコキシ

基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基を表し、これらは同一でも異なってもよく、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基を表し、これらは同一でも異なってもよい。

【0040】次に前記一般式(I)で示される化合物の主な具体例を以下の表-1および表-2に示すが、これらに限定するものではない。

【0041】

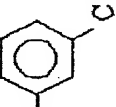


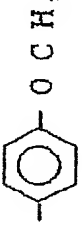

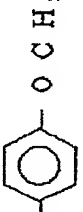
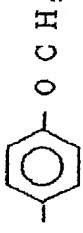
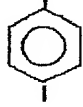
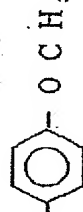
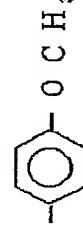

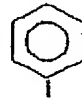
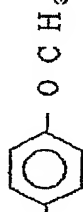
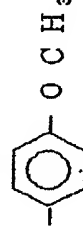


【表1】



番号	A	R <sup>1</sup> , R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup> , R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> , R <sup>6</sup>	*アミノ基に対して オルト位
(1)	直接結合			-H	
(2)	直接結合			-H	
(3)	直接結合			-H	
(4)	直接結合			-CH <sub>3</sub> *	
(5)	直接結合			-H	
(6)	直接結合			-CH <sub>3</sub> *	
(7)	直接結合			-CH <sub>3</sub> *	

【表 2】

表-2

番号	A	R <sup>1</sup> , R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup> , R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> , R <sup>6</sup>
(8)	直接結合	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H
(9)	-CH <sub>2</sub> -			-H
(10)	-CH <sub>2</sub> -			-H
(11)				-H
(12)				-H
(13)	-CH=CH-			-H
(14)	-CH=CH-			-H
(15)	-(CH=CH-) <sub>3</sub> -			-H

【0043】前記一般式 (II) において、好ましくは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；アリル基等のアルケニル基；アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基を表し、これらは同一でも異なってもよく、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置

換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基等のアルコキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基を表し、これらは同一でも異なってもよい。X はメチレン基、プロピレン基、キシリレン基、シクロヘキシレン基、ビニレン基、フェニレン基、-CO- などの2価の炭化水素残基を表し、これらは、ハロゲン原子、水酸基、飽和あるいは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基などの置換基を有していてもよい。

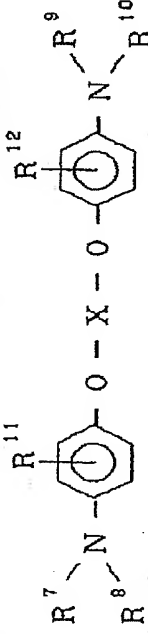
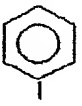
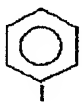

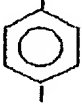
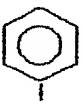

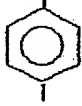
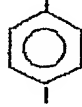
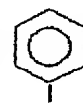
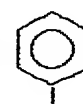
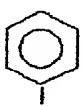
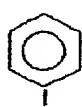
【0044】次に前記一般式 (II) で示される化合物の主な具体例を以下の表-3および表-4に示すが、これ

らに限定するものではない。

【0045】

【表3】

表-3




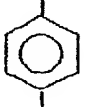


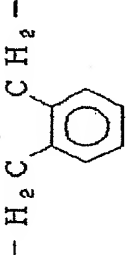


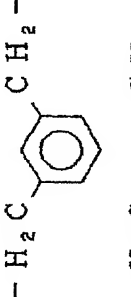


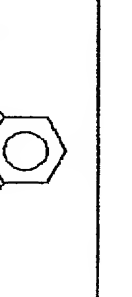
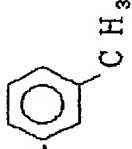

					
番号	X	R <sup>7</sup> , R <sup>9</sup>	R <sup>8</sup> , R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup> , R <sup>12</sup>	
(16)	$\text{O}=\text{C}-$			- H	
(17)	$\text{O}=\text{C}-$			- H	
(18)	$-\text{CH}_2-$			- H	
(19)	$-\text{CH}_2-$			- H	
(20)	$-\text{CH}_2-$			$-\text{CH}_3^*$	
(21)	$-\text{CH}=\text{CH}-$			- H	

\*アミノ基に対してオルト位

【0046】

【表4】

表-4

番号	X	R <sup>7</sup> , R <sup>9</sup>	R <sup>8</sup> , R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup> , R <sup>12</sup>
(22)				-H
(23)				-H
(24)				-H
(25)				-H
(26)				-H

【0047】前記一般式 (III) において、好ましくは、R<sup>11</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>はそれぞれ置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；アリル基等のアルケニル基；アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基を表し、これらは同一でも異なってもよく、R<sup>17</sup>およびR<sup>18</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロ

アルキル基；ビニル基等のアルケニル基；アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基を表し、これらは同一でも異なってもよい。YおよびZはメチレン基、プロピレン基、キシリレン基、シクロヘキシレン基、ビニレン基、フェニレン基などの2価の炭化水素残基または直接結合を表し、これらはハロゲン原子、水酸基、飽和あるいは不飽和の炭化水素基、アルコ

キシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基などの置換基を有していてもよい。

【0048】次に前記一般式 (III) で示される化合物の主な具体例を以下の表-5に示すが、これらに限定す

表-5

$\begin{array}{c} R^{13} \quad R^{17} \quad R^{18} \\ \diagdown \quad   \quad \diagup \\ N - \text{C}_6\text{H}_4 - Y - O - Z - \text{C}_6\text{H}_4 - N \\ \diagup \quad   \quad \diagdown \\ R^{14} \quad R^{15} \quad R^{16} \end{array}$				
番号	Y, Z	$R^{13}, R^{15}$	$R^{14}, R^{16}$	$R^{17}, R^{18}$
(27)	直接結合			-H
(28)	直接結合			-H
(29)	-CH <sub>2</sub> -			-H
(30)	-CH <sub>2</sub> -			-H
(31)	-CH <sub>2</sub> -			-CH <sub>3</sub> *
(32)				-H

\* アミノ基に対してオルト位

【0050】前記一般式 (IV) において、好ましくは、Bは-CH=; 1, 3, 5の位置の水素原子を除いたベンゼン残基; 1, 3, 5の位置の水素原子を除いたシクロヘキサン残基; 窒素原子を示し、R<sup>19</sup>は、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基; シクロヘキシル基等のシクロアルキル基; ビニル基等のアルケニル基; アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基; ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基を表し、R<sup>20</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基; シクロヘキシル基等のシクロア

るものではない。

【0049】

【表5】

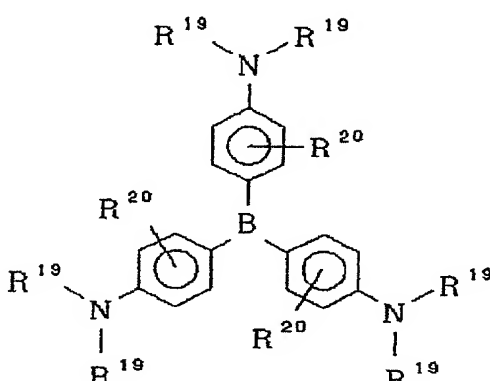
ルキル基; ビニル基等のアルケニル基; アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基; ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基; メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基; ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基; ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基を表す。

【0051】次に前記一般式 (IV) で示される化合物の主な具体例を以下の表-6に示すが、これらに限定するものではない。

【0052】

【表6】

表 - 6

			
番号	B	R <sup>19</sup>	R <sup>20</sup>
(33)			- H
(34)			- H
(35)			- H
(36)			- H'
(37)			- CH <sub>3</sub> *
(38)			- H
(39)			- H

\* アミノ基に対してオルト位

【0053】前記一般式 (V) において、好ましくは、Dは-CH=；1，3，5の位置の水素原子を除いたベンゼン残基；1，3，5の位置の水素原子を除いたシクロヘキサン残基；窒素原子を示し、R<sup>19</sup>は、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；アル

キル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基を表し、R<sup>20</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロア

ルキル基；ビニル基等のアルケニル基；アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アリール基等の置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ

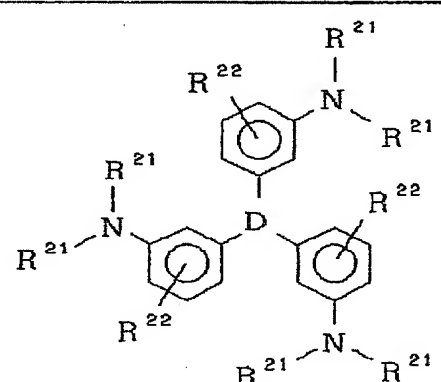
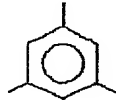
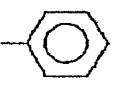
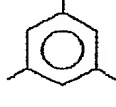
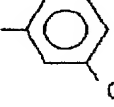
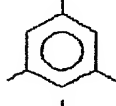
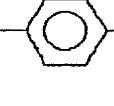
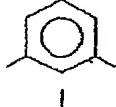
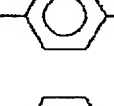
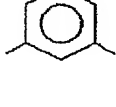
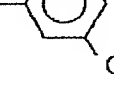

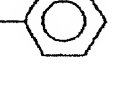

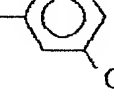
基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基を表す。

【0054】次に前記一般式（V）で示される化合物の主な具体例を以下の表-7に示すが、これらに限定するものではない。

【0055】

【表7】

表-7

			
番 号	D	R <sup>21</sup>	R <sup>22</sup>
(40)			- H
(41)			- H
(42)			- H
(43)			- H
(44)			- CH <sub>3</sub> *
(45)			- H
(46)			- H

\* アミノ基に対してオルト位

【0056】上記に示した芳香族アミン化合物を界面層として形成する場合、これらの化合物をさらに混合して用いてもよい。芳香族アミン化合物から成る界面層を有する本発明における有機EL素子は、以下に示すような層構成のものが挙げられる；

・【0057】

【表8】

陽極／有機発光層／界面層／陰極

陽極／高分子から成る有機発光層／界面層／陰極

陽極／高分子に分散させた有機発光層／界面層／陰極

陽極／正孔輸送層／有機電子輸送性発光層／界面層／陰極

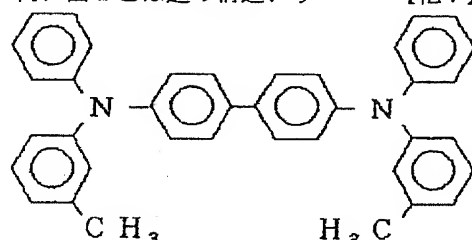
陽極／有機正孔輸送性発光層／有機電子輸送層／界面層／陰極

陽極／正孔輸送層／有機電子輸送性発光層／界面層／陰極

陽極／正孔輸送層／有機電子輸送性発光層／電子輸送層／界面層／陰極

界面層4の膜厚は、通常、20～1000Å、好ましくは50～300Åである。

【0058】本発明においては、以上のように、有機EL素子における有機発光層／陰極間の界面層材料として、芳香族ジアミン化合物を用いることにより、優れた素子の安定性が達成される。尚、図1とは逆の構造、す



( 2 )

【0063】をセラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、160～170℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$  Torrで、蒸着時間3分20秒で膜厚600Åの有機正孔輸送層3aを得た。次に、有機電子輸送層3bの材料として、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$ 、(E1)を上記有機正孔輸送層3aの上に同様に蒸着を行なった。この時のるつぼの温度は230～270℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は3分30秒、膜厚は750Åであった。この層は発光層としての役割を果たす。

【0064】次に、界面層4として、上記芳香族アミン化合物(2)を有機電子輸送性発光層3bの上に、有機正孔輸送層3aと同様に蒸着を行った。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は1分、膜厚は150Åであった。最後に陰極として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚1500Åで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は

なわち、基板上に導電層2b、界面層4、有機発光層3、導電層2aの順に積層することも可能であり、既述した様に少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3とは逆の構造に積層することも可能である。

【0059】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

実施例1

図2に示す構造を有する有機EL素子を以下の方法で作製した。

【0060】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を1200Å堆積したものをアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【0061】有機正孔輸送層材料として、前記表-1に示した芳香族アミン化合物(2)

【0062】

【化7】

$3 \times 10^{-4}$  Torr、蒸着時間は4分30秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10：1.5であった。

【0065】この様にして作製した有機EL素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加して測定した発光特性の結果を表-8に示す。この素子は一様な黄緑色の発光を示し、発光のピーク波長は560nmであった。この素子を真空中に保存後、発光特性を測定した結果を表-8に示す。ダークスポットの面積は、素子からの発光をCCDカメラを用いて撮影した後、画像解析により定量化した値を示す。

【0066】比較例1

界面層4を設けない他は実施例1と同様に、図2に示す構造の有機EL素子を作製した。この素子の作製後と真空中保存後の発光特性の測定結果を表-8に示す。ダークスポットの発生は明かであった。

【0067】

【表9】



表-8

素 子	測定条件	発光効率 [lm/W]	V <sub>100</sub> [V]	ダークスポット [%]
実施例 1	作製直後	0.98	12	0.0
	62日後	0.78	13	1.2
比較例 1	作製直後	1.14	11	0.0
	62日後	0.90	14	40.0

・発光効率は実用輝度 (100 cd/m<sup>2</sup>) の値

・ V<sub>100</sub> = 輝度が100[cd/m<sup>2</sup>]となる電圧

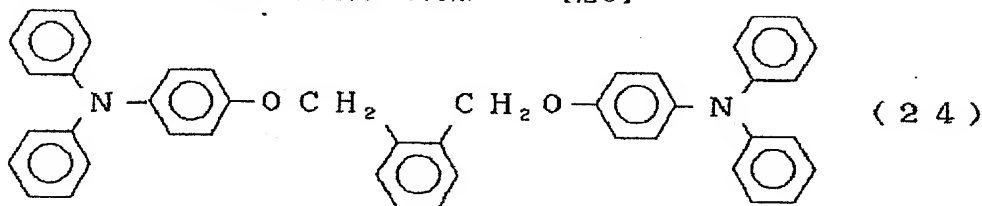
## 【0068】実施例2

界面層4として、前記表-4に示した下記芳香族アミン化合物(24)を芳香族アミン化合物(2)の代わりに用いてその膜厚を100Åとした他は、実施例1と同様

にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-9に示す。

【0069】

【化8】



【0070】

【表10】

表-9

素 子	測定条件	発光効率 [lm/W]	V <sub>100</sub> [V]	ダークスポット [%]
実施例 2	作製直後	1.11	9	0.0
	62日後	1.17	9	5.0

【0071】

【発明の効果】本発明の有機EL素子によれば、陽極(アノード)、有機発光層、界面層、陰極(カソード)、が基板上に順次設けられ、しかも、界面層に特定の化合物を使用しているため、両導電層を電極として電圧を印加した場合、長期に渡り、安定した発光特性を得ることができる。

【0072】従って、本発明のEL素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)の分野や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一例を示した模式断面

図。

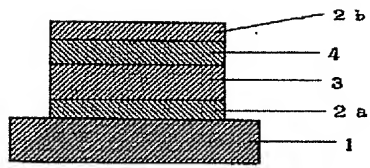
【図2】本発明の有機EL素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】本発明の有機EL素子の別の例を示した模式断面図。

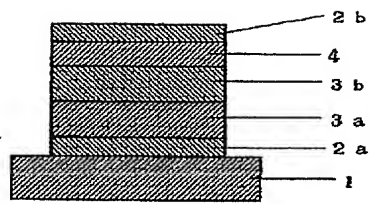
【符号の説明】

- 1 基板  
2 a、2 b 導電層  
3 有機発光層  
3 a 正孔輸送層  
3 b 有機電子輸送層  
3 c 3 bとは異なる化合物で構成される有機電子輸送層  
4は界面層を表わす。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

